ÜBER TERACONSÄURE

und die

durch Umlagerung daraus gebildeten

ISOMEREN SÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

J. HERMANN KRAFFT

aus Strassburg.

STRASSBURG

Elsäss. Druckerei u. Verlags-Anstalt, vorm. G. Fischbach

1893.

ÜBER TERACONSÄURE

und die

durch Umlagerung daraus gebildeten

ISOMEREN SÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

J. HERMANN KRAFFT

aus Strassburg.

STRASSBURG

Elsäss. Druckerei u. Verlags-Anstalt, vorm. G. Fischbach

1893.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg unter Leitung des Herrn Professors Fittig ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seinen mir in so reichlichem Masse zu Teil gewordenen Beistand meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Meinem lieben Bruder

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

J. HERMANN KRAFFT.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547613_0043

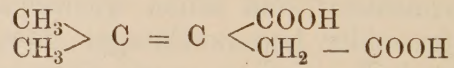
Einleitung.

Die drei isomeren Säuren, Itacon- Citracon- und Mesaconsäure, sind schon wiederholt Gegenstand umfassender Untersuchungen gewesen, besonders desshalb, weil es grosse Schwierigkeiten machte, die Beziehungen der drei Säuren zu einander und ihre Verschiedenheiten durch Constitutionsformeln auszudrücken.

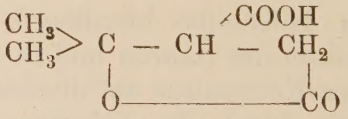
Näheren Aufschluss hierüber konnte nur ein weiteres Studium der Säuren und ihrer Homologen geben. Unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete sind in letzter Zeit durch die Arbeiten Fittigs und seiner Schüler um ein Bedeutendes bereichert worden, vergl. Glaser über Aethylitaconsäure (Dissert. Strbg. 1891) Burwell über Isopropylitaconsäure (Dissert. Strbg. 1892) und Schirmacher über Isobutylitaconsäure (Dissert. Strbg 1892), und so mochte es nicht uninteressant erscheinen, die Teraconsäure (Dimethylitaconsäure) auf ähnliche Isomerieverhältnisse hin einer umfassenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Fittig und Geisler (Ann. 208,50) hatten bei der Destillation der Terebinsäure neben Brenzterebinsäure eine neue Säure erhalten, der sie den Namen «Teraconsäure» beilegten und anfangs folgende Formel zuschrieben:

Als sie aber im Laufe ihrer Untersuchung die Teraconsäure destillierten und eine Spaltung in Wasser und Anhydrid wahrnahmen, kamen sie zur der Ueberzeugung, dass die Constitution folgende sei:

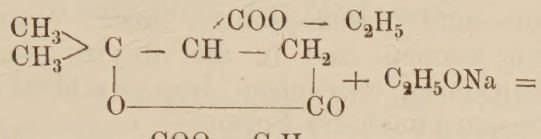


und somit die der isomeren Terebinsäure:

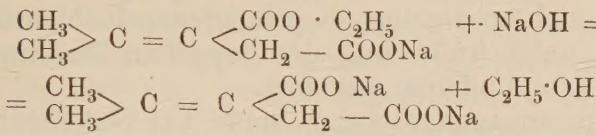


Während Geisler die Teraconsäure durch Destillation der Terebinsäure erhalten hatte, gelangte W. Roser (Ann. 220,254) unbeabsichtigt auf ganz anderm Wege zum selben Ziele. Im Vorhaben eine dem Natracetessigester analoge Verbindung herzustellen, um zu einer substituierten Terebinsäure zu gelangen, liess er Natrium auf Terebinsäureester in alkoholischer Lösung ein-

wirken, erhielt aber das Natriumsalz des sauren Aethylesters der Teraconsäure:



und durch Verseifung des teraconsäureæthylestersauren Natriums mit Natronlauge die Teraconsäure:



Hiemit war ein bequemerer Weg speziell zur Darstellung der Teraconsäure und wie sich später zeigte zu der sämmtlicher substituierter Itaconsäuren geboten.

Von den substituierten Itaconsäuren gelangten Fittig und seine Schüler durch Destillation zu den Anhydriden der entsprechenden Citraconsäuren, die sich mit Wasser zu den Säuren verbinden. Die Citraconsäuren wiederum liessen sich durch Brom unter gleichzeitiger Einwirkung des Lichtes in die Mesaconsäuren umlagern.

Aber das Studium dieser ungesättigten Säuren lehrte auch andere Mittel kennen, mit denen man von der einen zur andern gelangen kann. Solche Uebergänge durch Erhitzen mit Wasser oder

Kochen mit Natronlauge wurden beobachtet bei der Isoprophyl- und Isobutylcitraconsäure.

Als ungesättigte Säuren müssen die Itacon- Citracon- und Mesaconsäuren direct Wasserstoff addieren können und in die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren übergehen. Dies geschieht für die Teraconsäure nach der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C = C <\!\!\begin{matrix} COOH \\ CH_2 - COOH \end{matrix} + 2\,H =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> CH - CH <\!\!\begin{matrix} COOH \\ CH_2 - COOH \end{matrix}$$

indem sich an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome unter Aufhebung der doppelten Bindung je ein Wasserstoffatom anlagert.

In entgegengesetztem Sinne hat Schleicher (Ann. 267,114) die Teraconsäure synthetisch aus der Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure) durch Bromierung derselben und nachherige Abspaltung von Bromwasserstoff dargestellt.

Zur genauen Kenntnis der Gruppe der Itacon- Citracon- und Mesaconsäure war es erforderlich, ausser den Anfangsgliedern auch die höheren Homologen kennen zu lernen, um zu sehen, ob und in wie weit sich die Isomerieverhältnisse auch auf die höheren Glieder erstrecken. Auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig habe ich daher die Untersuchung über das Verhalten der Teraconsäure und der daraus durch Umlagerung gebildeten isomeren Säuren vorgenommen.

Darstellung der Teraconsäure.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegenden Untersuchungen diente die von Geisler (Ann. 208,50) beschriebene Teraconsäure. Bei der Darstellung derselben wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Roser (Ann. 220,254) verfahren:

Terebinsäureester vom Sp. 273° wurde mit einem Molecül Natriumaethylat am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol abdestilliert, durch Ausschütteln mit Aether geringe Mengen von unverändertem Terebinsäureester enfernt, und das zurückbleibende teraconsäureestersaure Natrium durch Kochen mit Natronlauge verseift. Der grösste Teil der Säure krystallisierte aus der mit Salzsäure übersäuerten Lösung beim Erkalten heraus. Der Rest wurde der Lösung durch Aether entzogen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein mit brauner Schmiere gemischter Krystallbrei, daraus liess sich die krystallisierte Substanz durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig Aether isolieren. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhält man die Teraconsäure in genügender Reinheit.

Sie bestand aus Krusten oder Warzen vom Smp. 162°—165° (bei rascher Bestimmung. Lässt man die Temperatur sehr langsam steigen, so schmilzt sie bei 161°—163°), denen ein gelber Farbstoff fest anhaftete, welcher weder durch Umkrystallisieren noch durch Kochen mit Tierkohle ganz beseitigt werden konnte. Eine elegante Reinigungsmethode

ergab sich im Laufe der Arbeit, durch Destillation der Säure im Vacuum und Erwärmen des gebildeten Anhydrides mit Wasser. Auf diese Weise wurde sie schneeweiss und in prächtigen spiessförmigen Krystallen erhalten.

Auffallend ist es, dass höchstens 68 % der angewandten Terebinsäure an Teraconsäure erhalten wurden. Versuche aus der bei der Verseifung des Teraconsäureesters entstehenden braunen Schmiere einen einheitlichen Körper zu isolieren, werden weiter unten beschrieben werden.

Destillation der Teraconsäure

Geisler (Ann. 208,53 f.) hatte schon die Teraconsäure für sich destilliert, seine Angaben wurden im Allgemeinen bestätigt. Obgleich er aber das erhaltene Anhydrid (s. u.) mit Wasser destillierte, im Glauben ein Lacton zu erhalten, übersah er dennoch die flüchtige Dimethylcitraconsäure vollständig, was bei der geringen Quantität (1 gr), womit er den Versuch ausführte, wohl möglich ist.

Reine Teraconsäure vom Smp. 162°—165° wurde in Portionen von 15 und 20 gr aus einem Fractionierkölbchen der trockenen Destillation unterworfen. Bei 162° begann die Masse zu schmelzen und sofort sammelte sich in der Vorlage Wasser an, welchem sich bald Oeltropfen beigesellten. Das Thermometer stieg rasch auf 270°; zwischen 270° und 280° ging bei ruhigem Sieden ein hellgelb gefärbtes Oel über, das gesondert aufgefangen wurde. Zwischen 280° und 285° destil-

lierte die Hauptmenge als ein etwas dunkler gefärbtes Oel über. Die letzten zwischen 285° und 290° siedenden Anteile waren schon tief braun gefärbt und es blieb ein voluminöser kohliger Rückstand im Kolben. Es ist zweckmässig, die Destillation möglichst rasch zur Vermeidung weitgehender Zersetzung zu leiten.

Die Fractionen zwischen 270° und 285° bilden eine schwere unter Wasser untersinkende Flüssigkeit von brenzlichem Geruch. Bei längerem Stehen mit wenig Wasser verbindet sie sich langsam mit demselben zu einem Krystallbrei, beim Erwärmen damit löst sie sich rasch auf und die erkaltete Lösung lässt Krystalle vom Smp 162°—165° absitzen, die sich als Teraconsäure erwiesen.

Das Oel, das danach wohl als ein Gemenge von Teraconsäure- und Dimethylcitraconsäure-Anhydrid anzusehen ist, wurde direct analysiert:

I. Fraction 270°—280°. 0,2211 gr Substanz gaben 0,4869 gr CO_2 und 0,1165 gr H_2O.

II. Fraction 280°—285°. 0,2351 gr Substanz gaben 0,5210 gr CO_2 und 0,1276 gr H_2O.

Berechnet für $C_7 H_8 O_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	60,00	60,05	60,44
H	5,71	5,81	5,61

Das mit Wasser versetzte Anhydrid wurde nun durch Schütteln mit kohlensaurem Natrium in Lösung gebracht und aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ausziehen mit Aether ein wenig eines von der Destillation herrührenden braunen Oeles

entfernt. Dasselbe bildete nach dem Verdunsten des Aethers einen neutralen Körper von Syrupconsistenz. Die mit verdünnter Salzsäure übersäuerte Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherückstand stellte eine gelblich gefärbte klebrige Krystallmasse dar. Dies Product wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, das Destillat reagierte entgegen den Angaben Geislers (Ann. 208,253 f.) sauer und es musste die Destillation 2 bis 3 Tage fortgesetzt werden, bis die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure vollständig übergetrieben worden war. Aus der Flüssigkeit im Destillationsgefäss krystallisierte nun bei genügender Concentration unveränderte Teraconsäure aus. Die so zurückgewonnenen Mengen betrugen etwas über die Hälfte der angewandten Säure.

In der Folge wurde unter Umgehung des oben angegebenen Verfahrens zur Beseitigung des fremden Harzes direct das Anhydridgemenge mit Wasserdämpfen destilliert, da es sich herausstellte, dass dieses Harz einerseits nicht flüchtig war andrerseits durch Filtration durch ein nasses Filter von der zurückbleibenden Teraconsäurelösung getrennt werden konnte.

Das saure wässrige Destillat, in welchem anfänglich gelbe Oeltröpfchen schwammen, die sich aber beim Umschütteln bis auf geringe Oelpartikelchen lösten, wurde nun behufs Gewinnung der darin enthaltenen Säure möglichst genau mit Barytwasser neutralisiert Da sich beim Aufkochen dieser sehr verdünnten Lösung das dimethylcitraconsaure Baryum noch nicht abschied, konnte eine genauere Neutralisation, als dies vermittels Lakmuspapier

angezeigt wird, dadurch erzielt werden, dass die Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Barythydrat versetzt wurde. Durch Einleiten von Kohlensäure, nachheriges Aufkochen und Filtriren liess sich bequem der Ueberschuss an Baryt entfernen. Das Filtrat wurde in einer Schale auf dem Wasserbad eingeengt. Erst bei ziemlicher Concentration fing das Salz an, sich in der Wärme auszuscheiden; die auf der Oberfläche gebildete Haut löste sich aber beim Erkalten wieder auf, das Salz ist also in warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Dimethylcitraconsäure.

Das in der Wärme ausgeschiedene Baryumsalz wurde mit wenig Wasser befeuchtet mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die frei gewordene Säure mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung in einem flachen Gefässe in einen Exsiccator über Schwefelsäure gestellt und dieser evacuiert. Sobald der Aether verdunstet war, wurde das Vacuum aufgehoben, um eine etwaige Spaltung der Säure in Anhydrid und Wasser zu verhindern. Es blieb ein gelber Syrup, der aber nicht erstarrte. Um die Säure in festem Zustande zu bekommen, musste nochmals das Baryumsalz dargestellt werden.

Die Säure wurde in wenig Ammoniak gelöst. Da die Lösung durch beigemengte fremde ölige Verunreinigungen, welche das Festwerden der Säure verhindert hatten, getrübt war, wurde sie durch ein nasses Filtrum filtriert. Nach Zusatz von Chlor-

baryum schied sich nun beim Aufkochen das dimethylcitraconsaure Baryum in ganz reinem Zustande ab. Dieses wurde darauf mit Salzsäure zersetzt, die Säure mit reinem wasser- und alkoholfreiem Aether ausgezogen und die aetherische Lösung wie das erste Mal behandelt.

Jetzt erstarrte, nachdem der Anstoss dazu durch Reiben der Gefässwände mit einem Platindraht gegeben worden war, das Ganze zu einer weissen glänzenden Krystallmasse. Die einmal festgewordene Säure lässt sich durch Lösen in wenig Aether und Zusatz von Ligroïn umkrystallisieren. Man erhält sie so in kleinen zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2006 gr der Säure gaben 0,3884 gr CO_2 und 0,1159 gr H_2O.

Berechnet für $C_7 H_{10} O_4$		Gefunden
C	53,16	52,80
H	6,33	6,42

Die Säure schmilzt bei 91°—93° unter Zersetzung, doch fängt sie schon bei 79° an, sich in Wasser und Anhydrid zu spalten. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Chloroform etwas weniger und in Ligroïn unlöslich.

Der Grund, warum die aus dem ursprünglich gewonnenen Baryumsalz dargestellte Säure nicht krystallinisch erstarrte, liegt offenbar darin, dass sich ein fremder gelber Körper beim Eindampfen mit dem Salze ausschied. Man beobachtete nämlich eine Gelbfärbung des an den Gefässwänden fest

haftenden Salzes. In der Folge wurde nach dem Verfahren, welches J. Feurer (Dissert. Strassburg 1893) für Isopropylcitraconsäure angiebt, die Lösung nur soweit eingedampft, bis sich das Salz auszuscheiden begann, und nun durch Zusatz des gleichen Volumens gewöhnlichen Alkohols das Salz gefällt; der fein verteilte Niederschlag setzte sich nach 24 Stunden grösstenteils zu Boden und wurde abfiltriert. Aus der in gleicher Weise behandelten Mutterlauge liessen sich abermals geringe Mengen von Salz gewinnen. Die direct aus diesem Salz dargestellte Säure wurde sofort fest und war völlig rein.

Salze der Dimethylcitraconsäure.

Baryumsalz.

Da das wie oben angegeben dargestellte Salz, welches durch Neutralisieren der mit Wasserdämpfen flüchtigen Dimethylcitraconsäure mit Barythydrat und Eindampfen der Lösung gewonnen wurde, nicht rein war, wurde das dimethylcitraconsaure Baryum zur Analyse verwandt, welches durch Neutralisieren der Säure mit Ammoniak unter Zusatz von Chlorbaryum durch Aufkochen gefällt worden war. Es bildet weisse krystallinische Schüppchen, die in warmem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem.

Das lufttrockene Salz enthielt noch Wasser, welches teilweise bei 100°, vollständig aber erst bei 150° entwich.

0,2780 gr lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0229 gr H_2O und gaben 0,2028 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7 H_{10} O_4 Ba + 1\,1/2\, H_2O$.		Gefunden
Ba	42,81	42,89
H_2O	8,44	8,20

Calciumsalz.

Die wässrige Lösung der Dimethylcitraconsäure wurde mit Ammoniak genau neutralisiert, und Chlorcalcium zugefügt. Beim Einengen schied sich das Salz als krystallinische Haut ab, die aus perlmutterglänzenden Schuppen bestand und sich beim Erkalten wieder löste. Das in der Wärme ausgefällte Salz enthält 1 Molecül Krystallwasser, welches bei 130° entweicht. Es zeigt die gleichen charakteristischen Lösungsverhältnisse wie das Baryumsalz.

0,2665 gr lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0216 gr H_2O und lieferten 0,1706 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $C_7 H_{10} O_4 Ca + 1 H_2O$.		Gefunden
Ca	18,69	18,83
H_2O	8,41	8,11

Silbersalz.

Aus der Lösung des Baryumsalzes fällt salpetersaures Silber einen weissen käsigen Niederschlag von dimethylcitraconsaurem Silber, der in kaltem sowohl wie in warmem Wasser unlöslich

ist. Derselbe muss feucht vor den ihn zersetzenden Lichtstrahlen geschützt werden, trocken hält er sich gut.

0,2171 gr Silbersalz gaben 0,1257 gr Ag, 0,1825 gr CO_2 und 0,0445 gr H_2O.

	Berechnet für $C_7 H_8 O_4 Ag_2$	Gefunden
Ag	58,06	57,85
C	22,58	22,46
H	2,15	2,28

Destillation der Teraconsäure im luftverdünnten Raume.

Bei der Destillation der Teraconsäure unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzte sich ein bedeutender Teil unter Abscheidung von Kohle.

Um einerseits diese Zerstörung auf ein Minimum zu reducieren andrerseits möglicher Weise das Anhydrid der Teraconsäure oder der Dimethylcitraconsäure in reinem Zustand zu erhalten, wurde die Destillation der Teraconsäure im Vacuum vorgenommen.

10 gr Säure wurden in ein Fractionierkölbchen, welches luftdicht mit einer Erlenmeyer'schen Flasche als Vorlage verbunden war, gebracht und im Paraffinbade erhitzt. Erst als die Temperatur im Bade 200° erreicht hatte, schmolz die Substanz. Der ganze Apparat wurde nun evacuiert, was ein heftiges Sieden des sich abspaltenden Wassers zur Folge hatte, das sich aber in der anfangs warm gehaltenen Vorlage nicht verdichten konnte. Nachdem das Wasser entwichen war, destillierte ein farbloses Oel über. Bei Anwendung einer Luft-

stromcapillare verlief die Destillation ruhig ohne einen bemerkenswerten Rückstand zu hinterlassen.

Bei hinlänglicher Abkühlung der Vorlage erstarrte das Oel zu einer harten spröden milchweissen Masse.

Teraconsäureanhydrid.

Diese Masse, die nichts anderes als Teraconsäureanhydrid ist, löst sich leicht in Chloroform, in Lygroïn aber ist sie schwer löslich. Von warmem Schwefelkohlenstoff wird sie in beträchtlicher Menge aufgenommen und die erkaltete Lösung lässt kleine glänzende Schüppchen von Teraconsäureanhydrid absitzen. Bisweilen schiesst es in langen schwertförmigen Formen an. Durch langsames Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung erhält man es in Form von kleinen, harten Kryställchen von sechsseitigem Umriss, die am Gefäss fest angewachsen sind. Es lassen sich auch grosse Krystalle erhalten, wenn man das geschmolzene Anhydrid langsam erkalten lässt. Die sich bildenden Krystalle, deren Wachstum man verfolgen kann, werden mit Hülfe eines Platindrahtes aus dem fest werdenden Magma herausgenommen. Die auf beide Arten gewonnenen Krystalle liessen wegen schlechter Oberflächenbeschaffenheit eine krystallographische Untersuchung nicht zu.

0,2134 gr Anhydrid gaben 0,4690 gr CO_2 und 0,1130 gr H_2O.

Berechnet für $C_7 H_8 O_3$		Gefunden
C	60,00	59,94
H	5,71	5,88

Das Anhydrid schmilzt bei 44° und siedet unzersetzt bei 197° unter 22 mm Druck. Unter gewöhnlichem Luftdruck destilliert es zwischen 275° und 283° unter Gelbfärbung. Das Destillat wird nicht mehr fest, was auf die Entstehung von Dimethylcitraconsäureanhydrid hindeutet.

Das feste Anhydrid wurde mit wenig Wasser erwärmt. Zuerst schmolz es unter Wasser und löste sich vollständig bei viertelstündigem Kochen. Die erkaltete Lösung lies schneeweise Nadeln vom Smp. 162°—165° absitzen, die sich als reine Teraconsäure erwiesen.

Dimethylmesaconsäure.

Nachdem Glaser (Dissert. Strbg. 1891) von der Aethylcitraconsäure unter dem Einfluss von Brom und Sonnenlicht zur isomeren Aethylmesaconsäure gelangt war, wurde diese umlagernde Wirkung des Broms bei andern Homologen der Citraconsäure mit Erfolg angewandt, so von Burwell (Dissert. Strbg. 1892) bei der Isopropyl- und von Schirmacher (Dissert. Strbg. 1892) bei der Isobutylcitraconsäure. Der Gedanke lag nahe, auch die Dimethylcitraconsäure auf diese Weise in ihre Isomere umzulagern. Entgegen allen Erwartungen verlief die Reaction nicht glatt und die Ausbeute war eine sehr geringe.

In einer Stöpselflasche wurde reine Dimethylcitraconsäure in wenig wasser- und alkoholfreiem Chloroform gelöst, mit einigen Tropfen einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, und dem Lichte ausgesetzt. Merkwürdiger Weise wurde schon

im diffusen Lichte rascher im directen Sonnenlichte die Lösung entfärbt, ohne dass sich etwas ausschied. Die Flüssigkeit trübte sich milchig und beim Lüften des Stöpsels liess sich Bromwasserstoff am auftretenden Geruch erkennen. Nach Zusatz von etwas mehr Brom, das nunmehr langsamer entfärbt wurde, wurde Ligroïn zugesezt, was ein Ausfallen der gelösten Substanz zur Folge hatte. Es war ein geringer weisser körniger Niederschlag von Dimethylmesaconsäure zu bemerken, welchem wenige der bekannten Büschel von Dimethylcitraconsäure beigemengt waren. Das Chloroform-Lygroïn wurde nun abgegossen, die Dimethylcitraconsäure mit wenig Chloroform in Lösung gebracht und das unlösliche Pulver auf einem Filtrum gesammelt. Bei Wiederholung des Versuchs wurde in die mit Brom versetzte Dimethylcitraconsäurelösung ein Dimethylmesaconsäurekörnchen eingetragen, was ein teilweises Ausfallen derselben bewirkte. Der Rest musste jedoch mit Lygroïn gefällt werden. Die aus Wasser umkrystallisierte Säure schmolz ohne Zersetzung bei 185°. Die Analyse ergab:

0,2049 gr Säure gaben 0,4013 gr CO_2 und 0,1212 gr H_2O.

Berechnet für $C_7 H_{10} O_4$		Gefunden
C	53,17	53,41
H	6,32	6,57

Die Dimethylmesaconsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, sehr schwer in kaltem und unlöslich in Chloroform. Wenn sie bei ihrer Bildung aus Dimethylcitracon-

säure in Chloroform nicht ausfiel, so wurde sie offenbar durch jene Säure selbst in Lösung erhalten.

Die Ausbeuten bei den bisher betrachteten Umlagerungen sind folgende: Die Teraconsäure liefert bei der Destillation nur 5—10 % Dimethylcitraconsäure, während etwa 50 % als Teraconsäureanhydrid übergehen. Die Umlagerung der Dimethylcitraconsäure in Dimethylmesaconsäure geht nur zu 30 % vor sich und es kann nur sehr wenig Dimethylcitraconsäure zurückgewonnen werden, da die Hauptmenge durch die Einwirkung des Broms tiefgreifende Zersetzungen erleidet.

Die Untersuchungen von Gorbow (Ber. XXI. Ref. 180) Cloëz (Bull. soc. chim. [3] 3,602) und zuletzt von Walden (Ber. XXIV. 2025) hatten die Identität der substituierten Mesaconsäuren Fittig's mit den von Demarçay (Ann. chim. phys. [5] 20,433) mit Oxytetrin-, -pentin-, -hexin-, -isohexinsäure benannten Säuren sehr wahrscheinlich gemacht. Um nun ganz sicher nachzuweisen, dass die Dimethylmesaconsäure mit der Isooxyhexinsäure Demarçay's identisch sei, wurde letztgenannte Säure nach dem von Walden (Ber. XXIV. 2025) angegebenen Verfahren dargestellt.

In einem durch Eiswasser stets kühl gehaltenen Kolben wurde zu einer ätherischen Lösung von Isopropylacetessigester langsam Brom zugetröpfelt (auf ein Molecül Ester 4 Atome Brom). Als alles Brom zugegeben war, wurde der gebildete Bromwasserstoff und der Aether auf dem Wasserbade verjagt. Der so erhaltene rohe Dibromester wurde direct mit alkoholischem Kali verseift, und zwar wurden auf 1 Molecül Dibromester 5—6 Molecüle Kaliumhydroxyd verwandt, welches mit

seinem halben Gewicht absoluten Alkohols vermischt war. Der Dibromester wurde portionenweise zum Kali in einen mit Steigrohr versehenen Kolben gegeben, wobei eine äusserst heftige Reaction stattfand, so dass man für ständige Kühlung Sorge tragen musste. Zur Beendigung der Reaction wurde das Product $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad digeriert, dann Wasser zugesetzt und der Alkohol mit Wasserdämpfen verjagt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aetherrückstand stellte einen braunen, schmierigen, übelriechenden Krystallbrei dar. Durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig Aether wurde die Säure isoliert. Man erhielt sie durch Kochen mit Tierkohle und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser als rein weissen Krystallgries.

Die synthetisch dargestellte Säure schmilzt bei 185°—186°, hat also denselben Schmelzpunkt wie die aus Dimethylcitraconsäure und Brom dargestellte Säure. Ferner sind die Löslichkeitsverhältnisse absolut die gleichen. Da sämmtliche Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform, an Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig lassen, so sind beide Säuren als identisch anzusprechen.

Salze der Dimethylmesaconsäure.

Baryumsalz.

Die Säure wurde mit kohlensaurem Baryt behandelt und die filtrierte Lösung des Baryumsalzes auf dem Wasserbade eingeengt. Erst bei grosser Concentration schied sich in der Wärme das Salz ab, und löste sich beim Erkalten mit Leichtigkeit wieder auf. Nun wurde die kalte Lösung zur weiteren Concentration über Schwefelsäure in einen Exsiccator gestellt, der evacuiert wurde.

Da das Salz die Neigung zeigte, übersättigte Lösungen zu bilden, die plötzlich erstarrten, wurde durch Einwerfen eines Krystallsplitters eine Krystallisation hervorgerufen. Das Salz krystallisiert dann in prächtigen durchsichtigen harten Säulen von quadratischem Querschnitt, bisweilen bilden sich auch in der Flüssigkeit schwebende Individuen. Die kalt gesättigte Lösung des dimethylmesaconsauren Baryums erstarrte beim Erwärmen vollständig.

0,2040 gr lufttrockenes Salz gaben bei 195° getrocknet 0,0398 gr H_2O und 0,1300 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7 H_8 O_4 Ba + 4 H_2O$.		Gefunden
Ba	37,53	37,40
H_2O	19,72	19,48

Calciumsalz.

Das wie das Baryumsalz dargestellte Calciumsalz besitzt im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, doch ist es etwas schwerer löslich wie jenes. Die

Analyse des aus kalter Lösung durch Einengen im Vacuum erhaltenen Salzes ergab :

0,2142 gr lufttrockenes Salz verloren bei 200° 0,0314 gr H_2O und gaben 0,1252 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $C_7 H_8 O_4 Ca + 2 H_2O$.		Gefunden
Ca	17,24	17,19
H_2O	14,81	14,66

Es konnte in wohl ausgebildeten Krystallen nicht erhalten werden.

Beide Salze sind aus wässriger Lösung durch Alkohol fällbar.

Silbersalz.

Aus der mit Ammoniak genau neutralisierten Lösung der Säure fällte Silberlösung in der Kälte einen pulvrigen Niederschlag von dimethylmesaconsaurem Silber aus. Das mit kaltem Wasser ausgewaschene und an der Luft getrocknete Salz wurde zur Verbrennung verwandt.

0,2045 gr Silbersalz gaben 0,1183 gr Ag, 0,1703 gr CO_2 und 0,0409 gr H_2O.

Berechnet für $C_7 H_8 O_4 Ag_2$		Gefunden
Ag	58,06	57,84
C	22,58	22,71
H	2,15	2,22

Das Salz ist ziemlich lichtbeständig. Es ist in viel kochendem Wasser löslich und krystallisiert beim Erkalten in kleinen zu Büscheln vereinigten Nadeln aus.

Destillation der Dimethylmesaconsäure.

Demarçay (Ann. chim. phys. [5] 20,433) hatte schon seine Oxytetrinsäure und Homologen destilliert und giebt als Resultat an, dass sie sich in ein Anhydrid und Wasser spalteten, die sich beim Erwärmen mit Wasser wieder vereinigten, so dass der grösste Teil des angewandten Materials unverändert zurückerhalten werden könne. Da den Demarçay'schen Untersuchungen im Allgemeinen wenig Glaubwürdigkeit zuzuschreiben ist, wurde der Versuch wiederholt und er führte zu einem wesentlich anderen Resultat. Demarçay hat die Bildung von Dimethylcitraconsäure und Teraconsäure, die zusammen über 30 % der angewandten Dimethylmesaconsäure ausmachen, ganz übersehen.

In ganz analoger Weise wie die Teraconsäure wurden 5,6 gr Dimethylmesaconsäure der trockenen Destillation unterworfen. Bei 185°—186° schmolz die Masse und bei 284° destillierte sie über. Es blieb ein geringer theeriger Rückstand zurück. Aus dem Destillat, einer mit wenig gelbem Oel gemengten festen weissen Masse, wurde mit Wasserdämpfen eine flüchtige Säure — Dimethylcitraconsäure — übergetrieben. Dieselbe wurde nach dem oben angegebenen Verfahren mittelst des Baryumsalzes isoliert. So wurden 1,2 gr Säure erhalten. Der Rückstand wurde bei genügender Concentration der Krystallisation überlassen. Es schieden sich ein schwerer lösliches Krystallmehl und darüber leichter lösliche Nadeln aus. Zur Trennung der

beiden Säuren wurden sie mit Barytwasser neutralisiert. In der Wärme fiel ein Salz aus, aus dem mit Salzsäure 0,7 gr einer Säure vom Smp. 162°—165°, also Teraconsäure, frei gemacht wurde. Das Filtrat vom schwer löslichen Baryumsalze setzte im Vacuum eingeengt die für das so ausserordentlich leicht lösliche dimethylmesaconsaure Baryum charakteristischen Krystalle ab. Mit Salzsäure wurden daraus 3,1 gr Dimethylmesaconsäure vom Smp. 185°—186° in Freiheit gesetzt.

Die Dimethylmesaconsäure gab bei der Destillation ein Product, welches

21 % Dimethylcitraconsäure
12 % Teraconsäure
55 % unveränderte Säure

vom Gewicht der angewandten Säure lieferte.

Destillation der Dimethylmesaconsäure im luftverdünnten Raume.

Nach den interessanten Ergebnissen der Destillation der Teraconsäure unter vermindertem Drucke, erschien es wünschenswert, den Versuch bei der isomeren Mesaconsäure zu wiederholen, vorzugsweise um zu ermitteln, ob bei der Destillation der Dimethylmesaconsäure bei gewöhnlichem Drucke die Teraconsäure — respective ihr Anhydrid — entstehe, welches seinerseits bei der Destillation sich wieder teilweise in das Dimethylcitraconsäureanhydrid umlagere, oder beide Anhydride gleichzeitig gebildet werden.

3,5 gr Dimethylmesaconsäure wurden in einem wie bei der Destillation der Teraconsäure beschriebenen Apparate der Destillation im luftverminderten Raume unterworfen.

Aus einem Paraffinbade von 225° destillierte das Ganze ohne Rückstand über. Das im Dampf befindliche Thermometer zeigte 205° bei 18 mm Druck. Das feste weisse Destillat wurde nunmehr wiederholt mit warmem Schwefelkohlenstoff extrahiert, um etwa gebildetes Teraconsäureanhydrid zu lösen. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterblieben nur Spuren ausgeschiedenen Schwefels. Es wurden 93 % unveränderter Dimethylmesaconsäure erhalten. Diese Säure lässt sich also unter vermindertem Drucke ohne Zersetzung oder Umlagerung destillieren.

Umlagerungsversuche der drei isomeren Säuren.

Kochen der Dimethylcitraconsäure mit Wasser.

0,2 gr reiner Dimethylcitraconsäure wurden in Wasser gelöst, neun Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und dann die unveränderte Säure mit Wasserdämpfen übergetrieben. Als nichts Saures mehr überging, wurde die Destillation unterbrochen und der Rückstand eingeengt. Es schied sich nichts aus. Beim Verdampfen zur Trockne blieb ein wenig braun gefärbtes Harz zurück. Teraconsäure liess sich darin nicht einmal in Spuren nachweisen Übereinstimmend mit den Beobachtungen bei andern Homologen ist die Dimethylcitraconsäure selbst bei andauerndem Kochen mit Wasser beständig.

Erhitzen der Dimethylcitraconsäure mit Wasser auf 150°-160°.

1,2 gr reine Dimethylcitraconsäure würde im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf eine Temperatur von 150°—160° erhitzt. Als 12 Stunden nach dem Erkalten des Rohrs sich nichts ausgeschieden hatte, wurde der Röhreninhalt mit Wasserdämpfen destilliert, und aus dem Destillat in der früher beschriebenen Weise die flüchtige Säure abgeschieden. Es wurden so 0,93 gr unveränderter Dimethylcitraconsäure zurückerhalten. Aus der rückständigen Flüssigkeit wurden 0,08 gr bei 162°—165° schmelzender Teraconsäure gewonnen. Es hatten sich also nur 6,5 % Teraconsäure gebildet, während 77,5 % der Dimethylcitraconsäure unverändert wieder gewonnen wurden.

Verhalten der drei isomeren Säuren beim Kochen mit Natronlauge.

In den folgenden Versuchen wurde jedesmal die Säure in kalter Natronlauge gelöst und zwar wurde die zehnfache der zur Neutralisation der Säure erforderlichen Menge Natriumhydroxyd in wässriger Lösung von verschiedener Concentration angewandt, die Flüssigkeit je 30 Stunden am Rückflusskühler in Kupferkolben gekocht, die hellblau gefärbte alkalische Flüssigkeit in einen Schüttelcylinder übergespült, mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherextract wurde dann, wie jedesmal angegeben, zur Isolierung der verschiedenen Säuren weiter verarbeitet.

Kochen der Teraconsäure mit Natronlauge.

2 gr Teraconsäure mit 10 % iger Natronlauge: Der 1,99 wiegende Aetherauszug wurde mit Wasserdämpfen destilliert. Es ging ein wenig eines neutralen paraffinähnlichen Körpers über, der sich nicht in dem wässrigen Destillate löste, wegen seiner geringen Quantitäten aber nicht untersucht werden konnte. Im Destillationsrückstand wurde mit Aetzbaryt teraconsaures Baryum gefällt und das eingeengte Filtrat davon durch Zersetzen mit Salzsäure, Ausziehen mit Aether und Umkrystallisieren des Auszugs aus Wasser, auf Dimethylmesaconsäure geprüft. Statt der erwarteten schwer löslichen Säure fand sich aber eine leicht lösliche vor. Um grössere Quantitäten davon zu erhalten, wurden 2 gr Säure mit 20 % iger Natronlauge gekocht. Da aber die stärkere Concentration der Natronlauge auf die Bildung jenes leicht löslichen Körpers keinen wesentlichen Einfluss ausübte, musste eine grössere Quantität Teraconsäure mit Natronlauge behandelt werden. Bei Wiederholung des Versuchs mit 12 gr Säure wurden unverändert 8,5 gr zurückerhalten, was 71 % der angewandten Menge ausmacht.

Alle Versuche diesen neuen Körper rein zu erhalten blieben erfolglos. Der Schmelzpunkt 135°—143° wies darauf hin, dass ein Gemenge einer niedrig schmelzenden Säure mit Teraconsäure vorliege. Dieses Produkt wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, was jedoch ohne

Einfluss auf den Schmelzpunkt war. Das gepulverte Produkt wurde nun behufs Extraction mit Chloroform behandelt. Die vom ungelösten Pulver abfiltrierte Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, hinterliess jedoch nichts. Eine gleiche Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Lygroïn führte zu keinem besseren Resultate. In Aether löste sich das Produkt mit solcher Leichtigkeit auf, dass es sich aus der Lösung nur dann wieder ausschied, als fast aller Aether verdunstet war. Das Gleiche wurde bei Anwendung von Alkohol beobachtet, in welch letzterem die Teraconsäure ja schwer löslich ist. Es liess sich also mit Lösungsmitteln weder der eine noch der andere Bestandteil ausziehen. Die wässrige Lösung des Produktes wurde mit Barytwasser neutralisiert. Beim Aufkochen schied sich ein in der Wärme schwer lösliches Salz ab, aus welchem mit Salzsäure ein saurer Körper frei gemacht wurde, der mit Aether ausgezogen und aus wenig Wasser umkrystallisiert das ursprüngliche Product (Smp. 135°—143°) lieferte. Beim Einengen der Mutterlauge des Baryumsalzes wurden noch geringe Mengen des Salzes erhalten, welche auf obige Weise behandelt ebenfalls das bei 135°—143° schmelzende Gemenge ergaben. Die Schwerlöslichkeit des Baryumsalzes in der Wärme lässt auf das Vorhandensein von Teraconsäure schliessen. Die zur Trockne verdampfte Mutterlauge des Baryumsalzes hinterliess nichts Wägbares. Wäre Mesaconsäure vorhanden gewesen, so hätte sie als leicht lösliches Baryumsalz in den letzten Mutterlaugen aufgefunden werden müssen. Dem Baryumsalz analog verhielt sich das Calciumsalz.

Bei der Darstellung der Teraconsäure war schon die Beobachtung gemacht worden, dass auch nur 68 % der theoretischen Ausbeute an Teraconsäure erhalten werden konnten und dass bei der Verseifung des sauren Teraconsäureesters ein braunes in Aether leicht lösliches Oel entstand. Die Analogie des Processes und die Uebereinstimmung der Resultate führte zu der Vermutung, dass hier in beiden Fällen ein und derselbe Körper vorliege, und so wurde die Untersuchung jenes öligen Produktes wieder in Arbeit genommen.

Bei längerem Stehen war jenes Oel zum Teil festgeworden. Durch Absaugen und Abpressen zwischen Filtrierpapier konnte ein weisser krystallinischer Körper von den öligen Produkten getrennt werden. Aus warmem Wasser umkrystallisiert ergab er geringe Mengen von Teraconsäure, bei weiterer Concentration einen Körper vom Schmelzpunkt 134°—145°. Auch hier ist das gleiche Gemenge vorhanden.

Bei der Verseifung des sauren Teraconsäureesters waren 68 % der theoretischen Menge an Teraconsäure erhalten worden und bei der Behandlung der Teraconsäure mit Natronlauge waren 71 % unverändert geblieben. Die Uebereinstimmung dieser Procentzahlen berechtigt zu der Annahme, dass die Reaction nur eine partielle sei, und dass über einen gewissen Punkt hinaus eine Einwirkung der Natronlauge nicht mehr stattfinde, sondern dass ein Gleichgewichtszustand eintrete.

Kochen der Dimethylcitraconsäure mit Natronlauge.

1 gr Dimethylcitraconsäure mit 10 % iger Natronlauge: Aus dem Aetherextract wurde die unveränderte Säure auf bekannte Weise durch Destillation mit Wasser etc. gewonnen. Die so zurückgewonnene Menge betrug 0,46 gr. Die rückständige saure Flüssigkeit gab mit Barytwasser neutralisiert beim Erwärmen das schwer lösliche teraconsaure Salz. In dem angesäuerten Filtrate war keine Mesaconsäure nachzuweisen. An Teraconsäure wurden 0,45 gr erhalten.

Kochen der Dimethylmesaconsäure mit Natronlauge.

2 gr Säure mit 10 % iger Natronlauge: Der Aetherauszug, welcher 1,99 gr wog, wurde mit Wasserdämpfen destilliert. Die neutrale Reaction des Destillates zeigte, dass keine Dimethylcitraconsäure gebildet worden war. Nun wurde wie bei obigen Versuchen der saure Destillationsrückstand mit Barytwasser neutralisiert. Beim Erwärmen der verdünnten Lösung fiel jedoch nichts aus. Erst beim Verdampfen auf dem Wasserbade bildete sich auf der Oberfläche ein krystallinisches Häutchen, das beim Filtrieren sich in den Poren des Papiers verlor. Hingegen krystallisierte beim Verdunsten im Vacuum das dimethylmesaconsaure Baryum in schönen Formen aus. Die so erhaltenen 4,16 gr Baryumsalz entsprechen 1,8 gr oder 95 % der angewandten Säure.

Aus dem Bisherigen erhellt, dass die drei isomeren Säuren schwerer in einander überführbar sind als ihre Homologen und daraus geht ihre relativ grössere Beständigkeit hervor.

So geht die Aethylitaconsäure Glaser's bei der Destillation zu 75 % in Aethylcitraconsäure über, während die Teraconsäure unter den gleichen Versuchsbedingungen höchstens 10 % Dimethylcitraconsäure liefert. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150°—160° erhält Burwell aus der Isoprophylcitraconsäure 80 % Isobutylitaconsäure, die Dimethylcitraconsäure liefert unter gleichen Umständen nur 6,5 % Teraconsäure. Endlich wandelt sich die Isobutylmesaconsäure Schirmacher's beim Kochen mit Natronlauge zu 60 % in Isobuthylitaconsäure um, bei gleicher Behandlung der Dimethylmesaconsäure dagegen lassen sich höchstens Spuren von Teraconsäure nachweisen.

Von den drei Isomeren ist die Teraconsäure weitaus die beständigere, die Dimethylcitraconsäure ist die labilere Verbindung, die Dimethylmesaconsäure steht in der Mitte zwischen beiden.

Die gleichen Verschiedenheiten der drei Säuren von den andern Homologen und unter einander werden auch hauptsächlich noch durch die mehr oder minder ausgeprägte Fähigkeit Wasserstoff anzulagern und in die substituierte Bernsteinsäure überzugehen bestätigt.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die drei isomeren Säuren.

Nachdem die Aethyl- Isopropyl- und Isobutyl-itacon-, -citracon- und -mesaconsäure durch direkte Addition von zwei Wasserstoffatomen in die entsprechenden alkylsubstituierten Bernsteinsäuren verwandelt worden waren, musste man von der Teraconsäure und ihren Isomeren das Gleiche erwarten.

B. Frost (Dissert. Strbg. 1884) hatte die Reduction der Teraconsäure auszuführen versucht. Da sie ihm aber nicht gelang, hatte er die Behauptung aufgestellt, die Säure sei überhaupt unfähig Wasserstoff aufzunehmen. Wie folgende Versuche beweisen werden, gelingt die Reduction unter gewissen Versuchsbedingungen dennoch. Während die Dimethylcitracon- und -mesaconsäure ziemlich leicht in die Isopropylbernsteinsäure übergeführt werden können, setzt die Teraconsäure aber der Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi einen ganz energischen Widerstand entgegen.

Weder Natriumamalgam in alkalischer oder schwach saurer Lösung noch Zinn und Salzsäure führten zum gewünschten Ziele. Erst bei der Einwirkung von Natriumamalgam in stark saurer Lösung in der Wärme vollzog sich die Reduction vollständig.

Die drei Säuren liefern die gleiche Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure), welche von Hlasiewetz und Grabowsky (Ann. 155,[205])

aus Camphersäure durch schmelzendes Kali und von Roser (Ann. 220,271) aus α Carbonpimelinsäuretriæthylester dargestellt worden ist.

Reduction der Teraconsäure.

2 gr Säure wurden in der Wärme mit einem grossen Ueberschuss von 4 % igem Natriumamalgam behandelt, wobei die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure stets stark sauer gehalten wurde. Da die Wasserstoffentwickelung eine sehr stürmische ist, muss das Amalgam in kleinen Stücken zugegeben werden. Zweckmässig ist es das Quecksilber im Gefäss zu lassen, wodurch die Reaction verlangsamt wird. Dabei trat ein eigentümlicher Geruch auf, der auf Bildung geringer Mengen eines flüchtigen Körpers schliessen lässt. Nach zweitägigem Einwirken, wobei 1 kg Amalgam verbraucht wurde, wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Aethers blieb ein weisser harter Körper zurück, der aus heissem Benzol 2 mal umkrystallisiert den Smp. 113° hatte, und sich durch die Analyse als Isopropylbernsteinsäure erwies.

0,2203 gr Substanz gaben 0,4263 gr CO_2 und 0,1504 gr H_2O.

Berechnet für $C_7 H_{12} O_4$		Gefunden
C	52,50	52,77
H	7,50	7,58

Die Säure ist in Wasser, Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisiert in harten spröden weissen Krusten, bei langsamem Verdunsten ihrer wässrigen Lösung, kann sie in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Sie liefert ein in kaltem Wasser leicht, in warmem schwer lösliches Strontiumsalz. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit denen der von Schleicher (Ann. 267,125) genauer beschriebenen Säure überein.

Reduction der Dimethylcitraconsäure.

0,3 gr reine Dimethylcitraconsäure wurden mit Natriumamalgam in der Kälte behandelt, wobei die Flüssigkeit mit Schwefelsäure immer schwach sauer gehalten wurde. Nach 5stündiger Einwirkung wurde vom Quecksilber abgegossen und die mit Schwefelsäure übersäuerte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Der hellgelbe Aetherauszug — rohe Pimelinsäure — wog getrocknet 0,28 gr, also verläuft die Reaction nahezu quantitativ. Aus Wasser umkrystallisiert ergab die Säure den Smp. 114°.

0,2066 gr Säure gaben 0,3953 gr CO_2 und 0,1441 gr H_2O.

Berechnet für $C_7 H_{12} O_4$		Gefunden
C	52,50	52,18
H	7,50	7,75

Reduction der Dimethylmesaconsäure.

2 gr Dimethylmesaconsäure wurden genau wie die Dimethylcitraconsäure mit 800 gr Amalgam reduciert. Es wurde die Isopropylbernsteinsäure vom Smp. 114° erhalten.

0,2298 gr Substanz gaben 0,4409 gr CO_2 und 0,1492 gr H_2O.

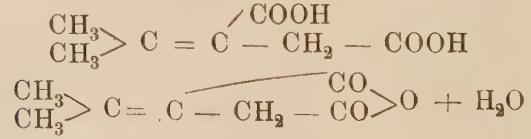
Berechnet für $C_7 H_{12} O_4$		Gefunden
C	52,50	52,32
H	7,50	7,21

Schluss.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind also kurz zusammengefasst folgende:

I. *a*) Die Dimethylitaconsäure (Teraconsäure) spaltet sich bei der trockenen Destillation in Wasser und in ihr Anhydrid, welches zum Teil in das der Dimethylcitraconsäure übergeht.

b) Bei der Destillation im Vacuum liefert die Teraconsäure nur das schön krystallisierende Teraconsäureanhydrid.



II. Die Dimethylcitraconsäure geht unter dem Einfluss von Brom und Sonnenlicht zum Teil in die isomere Dimethylmesaconsäure über.

III. *a*) Die Dimethylmesaconsäure liefert bei der trockenen Destillation neben unveränderter Säure die Anhydride der Dimethylcitraconsäure und Teraconsäure.

b) Im Vacuum destilliert sie unverändert.

IV. *a*) Mit Natronlauge gekocht geht die Teraconsäure teilweise in eine niedrig schmelzende Säure über.

b) α. Die Dimethylcitraconsäure wird zum Teil in Teraconsäure übergeführt.

β. Dasselbe geschieht schon durch Erhitzen mit Wasser auf 150°—160°.

c) Die Dimethylmesaconsäure bleibt unverändert und liefert höchstens Spuren von Teraconsäure.

V. Alle drei Säuren werden durch Natriumamalgam zu Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure) reduciert.

Curriculum Vitæ.

Am 17. September 1868 wurde ich J. Hermann Krafft, Sohn des verst. Civilingenieurs Ed. Krafft zu Strassburg i/E. geboren; ich besuchte zuerst das hiesige protestantische Gymnasium, dann das Lyceum in Ludwigsburg (Württ.) und bestand das Abiturientenexamen im Herbst 1887 in Stuttgart. Gleich darauf musste ich meiner Militärpflicht genügen und wurde in den 2 folgenden Jahren zu Reserveübungen herangezogen. Im October 1887 wurde ich an der hiesigen Universität immatriculiert, welcher ich bis jetzt als Studierender angehörte. Meine Lehrer an derselben waren die Herren Professoren Fittig, Bücking, Kohlrausch, Graf zu Solms-Laubach, Rose, Wolff, Zacharias sowie die Herren Privatdocenten Dr. Link und Jost. Diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen innigsten Dank aus.

Elsäss. Druck. vorm. G. Fischbach, Strassburg. — 3282